

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-031868

(43)Date of publication of application : 02.02.1999

(51)Int.Cl.

H05K 1/03  
H05K 1/03  
B32B 15/08  
H05K 3/38

(21)Application number : 09-186189

(71)Applicant : UNITIKA LTD

(22)Date of filing : 11.07.1997

(72)Inventor : MIKI NORIHIKO

SHIGETA AKIRA

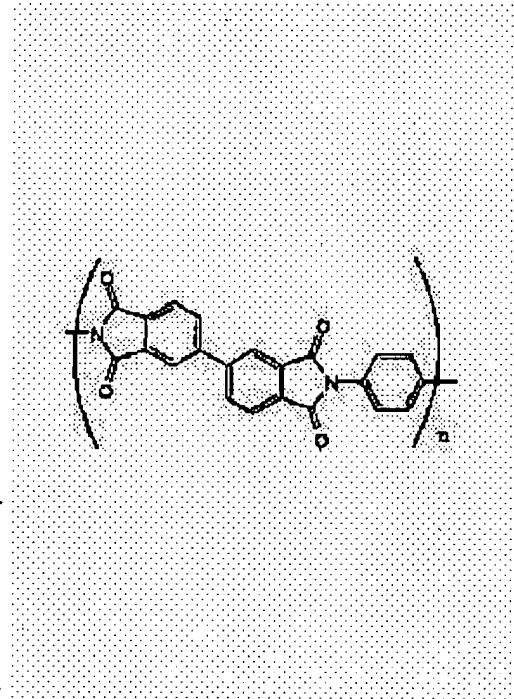
ECHIGO YOSHIAKI

## (54) DOUBLE-LAYER FLEXIBLE PRINT SUBSTRATE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a polyimide layer having excellent mechanical characteristic and heat resistance and provide high peeling strength, by forming a polyimide layer with a specific aromatic polyimide layer and a copper layer, such that the two layers are in direct contact and the layer has a specific peeling strength between the two layers.

SOLUTION: The double-layer flexible print substrate comprises an aromatic polyimide layer expressed by a formula and a copper layer. The aromatic polyimide layer and the copper layer are in direct contact. The peeling strength between the two layers is 1 kg/cm or greater. Preferably, the thickness of the copper layer is 1 micron or greater, and more preferably, from 2 to 100 microns. If the thickness is less than 1 micron, various performances upon wiring on the print substrate may be lowered. Preferably, the thickness of the polyimide layer is 1 micron or greater, and more preferably, 5 microns or greater. If the thickness is less than 1 micron, the strength of the substrate may be insufficient.



**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 11.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

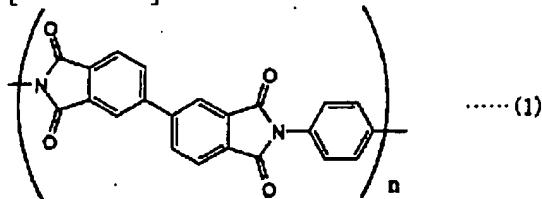
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

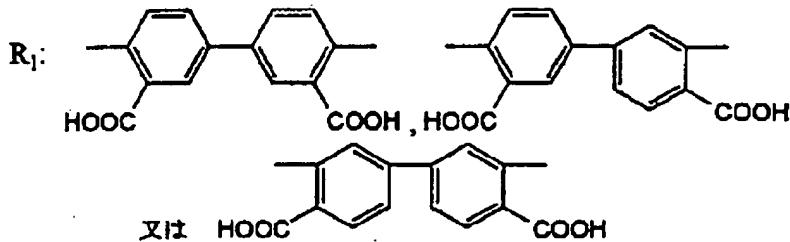
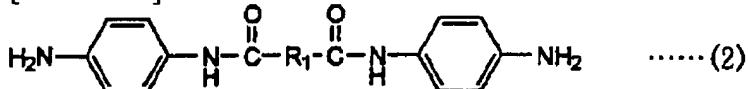
[Claim 1] It is the bilayer flexible printed circuit board which it consisted of a bilayer of the layer of aromatic polyimide, and a copper layer which has the following structure expression (1), and this bilayer has touched directly, and is characterized by the peel strength between bilayers being 1 or more kg/cm.

[Formula 1]

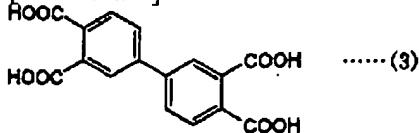


[Claim 2] The manufacture approach of the bilayer flexible printed circuit board characterized by containing as a solute the salt which consists of tetracarboxylic acid shown in the diamine shown in the following structure expression (2), and the following structure expression (3), applying the polyimide precursor solution whose solute concentration is 20 % of the weight or more and, whose viscosity is 50poise or less on copper foil, and subsequently carrying out imide inversion of the above-mentioned polyimide precursor.

[Formula 2]



[Formula 3]



[Claim 3] The manufacture approach of the bilayer flexible printed circuit board according to claim 2 characterized by copper foil being electrolytic copper foil.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the bilayer flexible substrate which consists of a layer of polyimide, and a copper layer, and its manufacture approach.

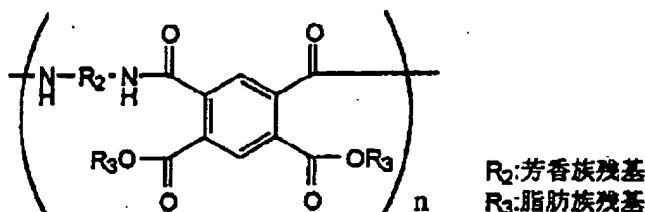
**[0002]**

[Description of the Prior Art] Polyimide is useful to the application to the electronics field, and is used as the insulating film and protective coating to a semiconductor device top. Especially all aromatic polyimide is used abundantly from the outstanding thermal resistance, a mechanical property, and electrical characteristics at the flexible printed circuit board, the integrated circuit, etc. There are an approach of pasting up and manufacturing copper foil and a polyimide film through a glue line as the manufacture approach of a flexible printed circuit board, a method of obtaining a substrate by applying a polyimide precursor to copper foil and carrying out imide inversion of this, a method of obtaining a substrate by forming a copper layer by approaches, such as plating or a spatter, on a polyimide film, etc. In connection with the densification of current and an integrated circuit, it is necessary to form nearby low capacity about a flexible substrate, and, as for a flexible substrate, being formed from a bilayer is in use.

[0003] The polyamide acid solution used for manufacture of a flexible printed circuit board It is what is manufactured by making aromatic series diamine and aromatic series tetracarboxylic dianhydride react in a solvent. For example, JP,36-10999,B, JP,62-275165,A, JP,64-5057,A, JP,2-38149,B, JP,2-38150,B, JP,1-299871,A, JP,58-122920,A, JP,1-34454,B, JP,58-185624,A, Journal of Polymer Science, and Macromolecular Reviews Vol.11 P.199 (1976), A U.S. Pat. No. 4238528 specification, JP,3-4588,B, JP,7-30247,B, JP,7-41556,A, JP,7-62095,A, JP,7-133349,A, JP,7-149896,A, JP,6-207014,A, JP,7-17870,B, The thing using an aprotic polar solvent (1977) which is indicated by JP,7-17871,B, IBM Technical Disclosure Bulletin Vol.20 No.6 P.2041, etc., Various solutions, such as a thing using the mixed solvent chosen from a water-soluble ether system compound which is indicated by JP,6-1915,A, a system compound alcoholic [ water-soluble ], a water-soluble ketone system compound, and water, are proposed.

[0004] Moreover, as for the polyimide precursor as a solute in a polyimide precursor solution, various polymers are known besides the polyamide acid. For example, the polyamide acid ester which consists of the following general formula is indicated by Macromolecules Vol.22 P.4477 (1989) and Polyimides and Other High Temperature Polymers.P.45 (1991).

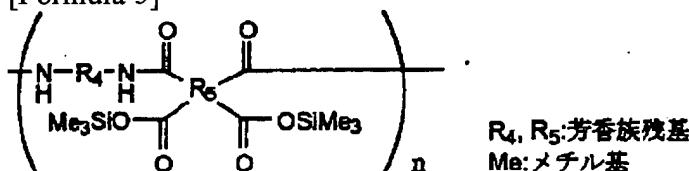
**[0005]****[Formula 4]**



[0006] Moreover, the polyamide acid trimethylsilyl ester which consists of the following general formula is indicated by Macromolecules Vol.24 P.3475 (1991).

[0007]

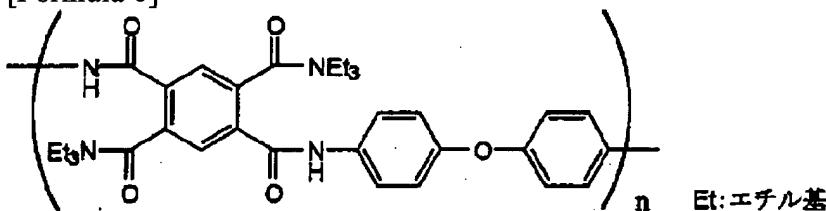
[Formula 5]



[0008] Furthermore, Journal of Polymer Science Part B Vol.8 P.29 (1970), Journal of Polymer Science Part B Vol.8 P.559 (1970), and the Chemical Society of Japan The polyamide acid screw (diethyl amide) which consists of the following type is indicated by Vol.1972 P.1992 and Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition Vol.13 P.365 (1975).

[0009]

[Formula 6]



[0010] Each these polyimide precursor mentioned above is the solution of a high-polymer polymer. In case a polyimide paint film is obtained from these polymers solution, by coating this polymer solution on base materials, such as copper and glass, and generally, heating it, removal and imide-izing of a solvent are performed and a polyimide paint film is obtained. However, in coating this high-polymer polymer solution, in order to consider as that polymerization degree, therefore the viscosity of the solution in which coating is possible, there was a problem that solute concentration had to be made low. Moreover, in order to raise productivity, when solute concentration is raised, the viscosity of a solution becomes high and there is also a trouble of stopping being able to carry out coating. Moreover, even if it could carry out coating and carried out coating to the surface roughening side of the copper foil which performed the surface roughening process for the height of the viscosity when manufacturing a bilayer flexible printed circuit board, a polyimide precursor did not fully invade to the inner, but there was a trouble of not fulfilling 1.0 kg/cm by which a flexible printed circuit board is generally asked for peel strength.

[0011] Moreover, by the approach of vapor-depositing a metal layer and forming a bilayer flexible printed circuit board on the polyimide film which performed the surface roughening process as shown in a JP,5-259595,A official report etc., when there is a possibility that control of the thickness of a metal layer may be difficult and a problem may appear in the dependability as an electrical circuit, manufacture takes many processes and a large-scale facility. In order to conquer these problems, as shown in JP,4-274382,A, the attempt of introducing a functional group into polyimide and improving an adhesive property is made, but while this increases an adhesive property, it has the problem of spoiling the thermal resistance of a polyimide layer, and a dynamics property. Furthermore, when manufacturing

a bilayer flexible printed circuit board using a polymer solution, the polymer solution was intolerable to long-term preservation, and it was very difficult [ it / maintaining the polymerization degree ] to save for a long period of time.

[0012]

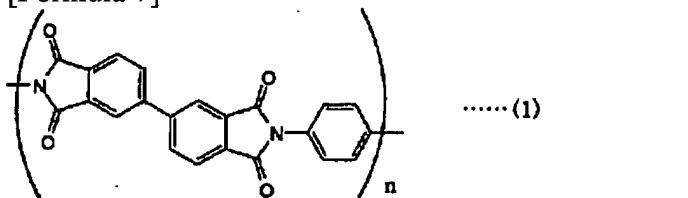
[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention is in view of the above-mentioned situation to offer the approach of manufacturing efficiently the bilayer flexible printed circuit board which has the polyimide layer excellent in kinetic property and thermal resistance, and moreover has high peel strength, and the bilayer flexible printed circuit board concerning a list.

[0013]

[Means for Solving the Problem] this invention persons find out having peel strength with the high bilayer flexible printed circuit board which the layer of the polyimide which has specific structure fully permeated to the inner of the surface roughening side of copper foil which performed the surface roughening process as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved. Again Such a bilayer flexible printed circuit board The polyimide precursor solution of high concentration and hypoviscosity which contains as a solute the salt which consists of diamine which has specific structure, and tetracarboxylic acid which has specific structure was applied on copper foil, and a header and this invention were reached [ being obtained by carrying out imide inversion of this, and ]. That is, it is the bilayer flexible printed circuit board which the summary of this invention was set to the 1st from the bilayer of the layer of aromatic polyimide, and a copper layer which has the following structure expression (1), and this bilayer has touched directly, and is characterized by the peel strength between bilayers being 1 or more kg/cm.

[0014]

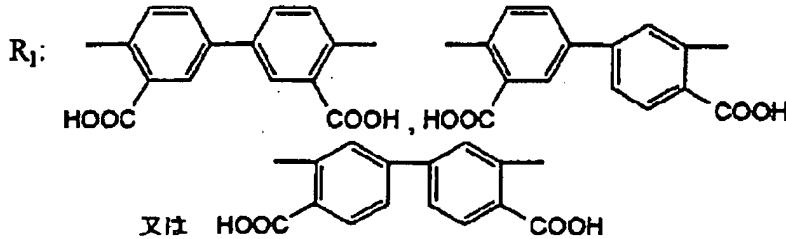
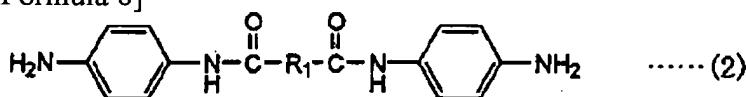
[Formula 7]



[0015] It is the manufacture approach of the bilayer flexible printed circuit board characterized by containing as a solute the salt set to the 2nd from the tetracarboxylic acid shown in the diamine shown in the following structure expression (2), and the following structure expression (3), applying the polyimide precursor solution whose solute concentration is 20 % of the weight or more and, whose viscosity is 50poise or less on copper foil, and subsequently carrying out imide inversion of the above-mentioned polyimide precursor.

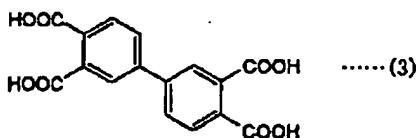
[0016]

[Formula 8]



[0017]

[Formula 9]



[0018]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. First, the vocabulary used by this invention is explained.

- (1) Say the organic polymer in which more than 80 mol % of the repeat unit of a polyimide polymer chain has imide structure. And this organic polymer shows thermal resistance.
- (2) Say the organic compound which carries out a ring closure according to polyimide precursor heating or a chemical operation, and serves as polyimide. Here, a ring closure means that an imide ring structure is formed.
- (3) The polyimide solution polyimide precursor is dissolving in the solvent. Here, a solvent means a liquefied compound by 25-degreeC.
- (4) Measure the rotation viscosity in 20-degreeC using viscosity TOKIMEC [, INC. ], INC. make and a DVL-BII mold digital viscometer (Brookfield viscometer).
- (5) It is the numeric value which expressed with the percentage the weight rate of the polyimide precursor occupied in a solute concentration solution.
- (6) Peel strength JIS It measures according to C6481 (180-degree Peel).
- (7) Show an elevated temperature and advanced dimensional stability that heat-resistant thermal resistance is shown, and the line coefficient of thermal expansion to 250 degrees C is specifically 50 ppm or less, and say the chemical stability in an elevated temperature, and that no chemical denaturation is specifically shown with heating to 400 degrees C.

[0019] Next, the bilayer flexible printed circuit board of this invention is explained. The bilayer flexible printed circuit board in this invention consists of a bilayer of the layer of aroma group polyimide, and a copper layer which has a structure expression (1), the layer of aroma group polyimide and the copper layer have touched directly, and the peel strength between bilayers is 1 or more kg/cm. The thickness of a copper layer has desirable 1 microns or more, and its range of 2 to 100 microns is more desirable. Various engine performance when thickness forms wiring in a printed circuit board in less than 1 micron may fall. The thickness of the layer of polyimide has desirable 1 microns or more, and its 5 microns or more are more desirable. Less than 1 micron of thickness is [ the reinforcement as a substrate ] sometimes insufficient.

[0020] Next, the manufacture approach of the bilayer flexible printed circuit board of this invention is explained. The salt which consists of tetracarboxylic acid which consists of diamine which consists of a structure expression (2), and a structure expression (3) is dissolving the polyimide precursor solution in this invention into a solvent as a solute. In the polyimide precursor solution in this invention, as long as it is the solvent which dissolves the salt which consists of tetracarboxylic acid which consists of diamine which consists of a structure expression (2) as a solvent, and a structure expression (3), what kind of solvent is sufficient.

[0021] N-methyl pyrrolidone which is an aprotic polar solvent as a solvent, for example, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide, A hexa methyl FOSUFORA amide etc. is mentioned and it is an ether system compound. 2-methoxyethanol, 2-ethoxyethanol, 2-(methoxy methoxy) ethoxy ethanol, 2-isopropoxy ethanol, 2-butoxyethanol, tetrahydrofurfuryl alcohol, A diethylene glycol, the diethylene-glycol monomethyl ether, Diethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol monobutyl ether, Triethylene glycol, the triethylene glycol monoethyl ether, Tetraethylene glycol, 1-methoxy-2-propanol, 1-ethoxy-2-propanol, Dipropylene glycol, dipropylene glycol monomethyl ether, The dipropylene glycol monoethyl ether, tripropylene glycol monomethyl ether, A polyethylene glycol, a polypropylene glycol, a tetrahydrofuran, Dioxane, 1, 2-dimethoxyethane, diethylene-glycol wood ether, They are diethylene-glycol diethylether and a system compound alcoholic [ water-soluble ]. A methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, tert-butyl alcohol, Ethylene glycol, 1, 2-

propanediol, 1,3-propanediol, 1,3-butanediol, 1,4-Buta Diol, 2,3-butanediol, 1,5-pentanediol, 2-butene-1,4-diol, the 2-methyl-2,4-pantanediol, 1 and 2,6-hexane triol, diacetone alcohol, etc. can be mentioned, and what mixed these two or more sorts can be used.

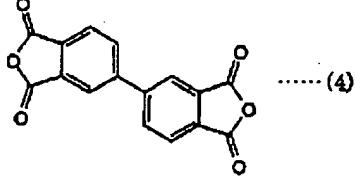
[0022] As a desirable example, combination, such as N-methyl pyrrolidone, the diethylene-glycol monomethyl ether and N-methyl pyrrolidone, a methanol and N-methyl pyrrolidone, and 2-methoxy ethanol, is especially mentioned as N,N dimethylacetamide, and a mixed solvent as an independent solvent among these solvents.

[0023] The concentration of the polyimide precursor of the polyimide precursor solution in this invention has 20 desirable % of the weight or more. 25 % of the weight or more is more desirable, and 30 % of the weight or more is still more desirable. Moreover, the viscosity of a polyimide precursor solution has desirable 50poise or less, its 35poise or less is more desirable, and its 20poise or less is still more desirable. The polyimide precursor solution in this invention can be manufactured by adding the tetracarboxylic acid which becomes the diamine solution which consists of a structure expression (2) from a structure expression (3).

[0024] Here, after manufacturing the solution of the diamine which has a structure expression (2) by making tetracarboxylic dianhydride and diamine react in the mixture of an aprotic polar compound and an ether system compound as a desirable example, the manufacture approach of the polyimide precursor solution which adds the tetracarboxylic acid which has a structure expression (3) is explained. First, the aromatic series tetracarboxylic dianhydride of a structure expression (4) and the aromatic series diamine of a structure expression (5) are made to react in the mixture of an aprotic polar compound and an ether system compound, and the solution of the diamine which has a structure expression (2) is manufactured.

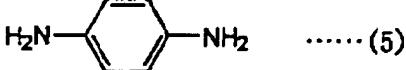
[0025]

[Formula 10]



[0026]

[Formula 11]



[0027] The temperature of this reaction has desirable -30-60 degrees C, and is more desirable. [ of -20-40 degrees C ] 0.4-0.9 mols of tetracarboxylic dianhydride of the reaction of the tetracarboxylic dianhydride for obtaining the diamine shown with a structure expression (2) and diamine are desirable to one mol of diamines, and tetracarboxylic dianhydride is 0.45-0.8 mols to one mol of diamines more preferably. To one mol of diamines, if out of range, it is in the inclination which the diamine whose tetracarboxylic dianhydride is 0.4-0.9 mols, and which is shown with a structure expression (2) stops being able to acquire easily. Subsequently, the aromatic series tetracarboxylic acid of a structure expression (3) is added in the solution of the diamine of the above-mentioned structure expression (2). The addition rate of the aromatic series tetracarboxylic acid of a structure expression (3) has desirable 0.95-1.05 mols to one mol of diamines of a structure expression (2), and good \*\*\*\* is 0.97-1.03 mols more. If out of range, it is in the inclination as for which the target salt whose addition rate of the aromatic series tetracarboxylic acid of a structure expression (3) is 0.95-1.05 mols becomes is hard to be obtained.

[0028] In case the diamine solution which consists of a structure expression (2) is compounded, especially a limit may not have a monomer and the mixed sequence foreword of a solvent, and what

kind of sequence is sufficient as them. As a solvent, when using a mixed solvent, the diamine solution which consists of a structure expression (2) is obtained also by making each solvent dissolve or suspend a separate monomer, mixing them, and making it react by predetermined temperature and time amount under churning. Moreover, in said diamine solution, under churning, it is made a solution and the approach of adding the tetracarboxylic acid which consists of a structure expression (3) is added, be [ it / a solid-state / continue ]. Or in case the diamine which consists of a structure expression (2) is compounded, you may add to tetracarboxylic dianhydride and coincidence.

[0029] After applying to the split face of copper foil the polyimide precursor solution obtained by the above approach by a bar coating machine etc., drying and removing a solvent, a bilayer flexible substrate is obtained by calcinating and carrying out imide inversion under an inert gas ambient atmosphere. Although especially a limit does not have the above-mentioned copper foil, especially electrolytic copper foil is preferably used from the point that the split face which was suitable for adhesion with the layer of polyimide in the point which is a high grade, and its manufacture process is formed. The coating thickness of a polyimide precursor solution changes in a suitable value with the concentration and viscosity of a solution. Moreover, the drying temperature after spreading changes in a suitable value with a solvent or solute concentration. More than 250-degreeC of burning temperature is desirable, and more than its 300-degreeC is more desirable. Under by 250-degreeC, imide inversion may become inadequate and various properties may fall. Twice or more, as a repetition line, actuation of spreading, desiccation, and imide inversion is good, and may use the polyimide precursor solution of another presentation in that case.

[0030]

[Example] Next, an example explains this invention concretely.

After stirring this for example 1 p-phenylenediamine 10.61g and dimethylacetamide 120g for 30 minutes in iced water for a three-neck flask, 24.53g of biphenyl tetracarboxylic dianhydride was added, and stirring was performed at the room temperature for 1 hour. Subsequently, 4.86g of biphenyl tetracarboxylic acid was added, stirring was performed at the room temperature for 2 hours, subsequently 60-degreeC was taking a hot bath, stirring was performed for 3 hours, and the uniform polyimide precursor solution was obtained. The concentration of the obtained polyimide precursor solution was 25 % of the weight, and viscosity was 6.3poise. The above-mentioned polyimide precursor solution was applied to the split-face side of Fukuda Metal Foil & Powder electrolytic-copper-foil CF-T9, this was heat-treated for 60 minutes by 80-degreeC under nitrogen-gas-atmosphere mind, subsequently heat treatment was performed for 120 minutes by 360-degreeC, imide inversion of the polyimide precursor was carried out, and the bilayer flexible printed circuit board was obtained. The peel strength of the obtained bilayer flexible printed circuit board was 1.06kg/cm.

[0031] The polyimide precursor solution was obtained like the example 1 except having set the amount of example 2 dimethylacetamide to 93.33g. The concentration of the obtained polyimide precursor solution was 30 % of the weight, and viscosity was 33.5poise. The bilayer flexible printed circuit board was obtained like the example 1 below using the above-mentioned polyimide precursor solution. The peel strength of the obtained bilayer flexible printed circuit board was 1.02kg/cm.

[0032] After stirring this for example p phenylenediamine of comparison 3.0g, and dimethylacetamide 50g for 30 minutes in iced water for a three-neck flask, 8.0g of biphenyl tetracarboxylic dianhydride was added, and it stirred until it became homogeneity at the room temperature, and the polyimide precursor solution was obtained. The concentration of the obtained polyimide precursor solution was 18 % of the weight, and viscosity was 110poise. The bilayer flexible printed circuit board was obtained like the example 1 below using the above-mentioned polyimide precursor solution. The peel strength of the obtained bilayer flexible printed circuit board was 0.75kg/cm.

[0033]

[Effect of the Invention] The bilayer flexible printed circuit board of this invention has the layer of polyimide excellent in kinetic property and thermal resistance, and, moreover, has high peel strength. Moreover, according to the manufacture approach of this invention, this bilayer flexible printed circuit board can be manufactured efficiently.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-31868

(43)公開日 平成11年(1999)2月2日

(51)Int.Cl.<sup>\*</sup>  
H 05 K 1/03  
B 32 B 15/08  
H 05 K 3/38

識別記号  
6 1 0  
6 7 0

F I  
H 05 K 1/03  
B 32 B 15/08  
H 05 K 3/38

6 1 0 N  
6 7 0 A

R  
J  
A

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-186189

(22)出願日 平成9年(1997)7月11日

(71)出願人 000004503

ユニチカ株式会社  
兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72)発明者 三木 規彦

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株  
式会社中央研究所内

(72)発明者 繁田 朗

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株  
式会社中央研究所内

(72)発明者 越後 良彰

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株  
式会社中央研究所内

(54)【発明の名称】 二層フレキシブルプリント基板及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 力学的特性及び耐熱性に優れたポリイミドの層を有し、しかも、高い剥離強度を有する二層フレキシブルプリント基板を提供する。

【解決手段】 特定の構造を有する芳香族ポリイミドの層と銅の層の二層からなり、この二層は直接接しており、かつ二層間の剥離強度が1kg/cm以上である二層フレキシブルプリント基板。

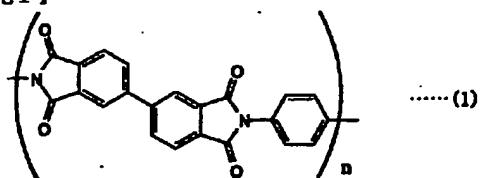
1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記構造式(1)を有する芳香族ポリイミドの層と銅の層の二層からなり、この二層は直接接しており、かつ二層間の剥離強度が1kg/cm以上であることを特徴とする二層フレキシブルプリント基板。

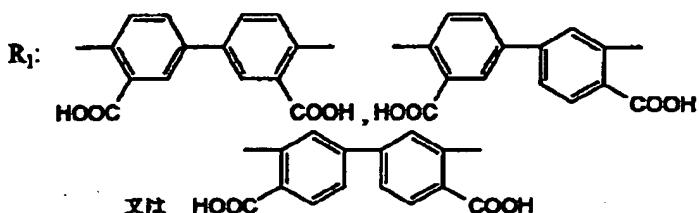
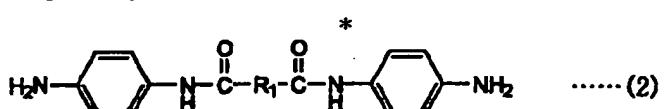
## 【化1】



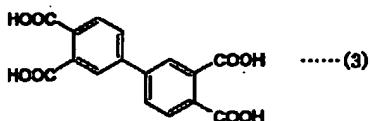
10

\*【請求項2】 下記構造式(2)に示すジアミンと下記構造式(3)に示すテトラカルボン酸とからなる塩を溶質として含有し、溶質濃度が20重量%以上であり、かつ粘度が5.0ボイス以下であるポリイミド前駆体溶液を、銅箔上に塗布し、次いで上記ポリイミド前駆体をイミド転化させることを特徴とする二層フレキシブルプリント基板の製造方法。

## 【化2】



## 【化3】



【請求項3】 銅箔が電解銅箔であることを特徴とする請求項2記載の二層フレキシブルプリント基板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリイミドの層と銅の層からなる二層フレキシブル基板及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリイミドはエレクトロニクス分野への応用に有用なものであり、半導体デバイス上への絶縁フィルムや保護コーティングとして用いられている。特に全芳香族ポリイミドは、その優れた耐熱性、機械的特性、電気的特性から、フレキシブルプリント基板や集積回路等に多用されている。フレキシブルプリント基板の製造方法としては、銅箔とポリイミドフィルムを接着層を介して接着して製造する方法、銅箔にポリイミド前駆体を塗布しこれをイミド転化することによって基板を得る方法、ポリイミドフィルム上にメッキあるいはスパッタなどの方法で銅の層を形成することにより基板を得る方法などがある。現在、集積回路の高密度化に伴い、フレキシブル基板に関してもより低容量化することが必要となり、フレキシブル基板は二層から形成されることが

※主流となっている。

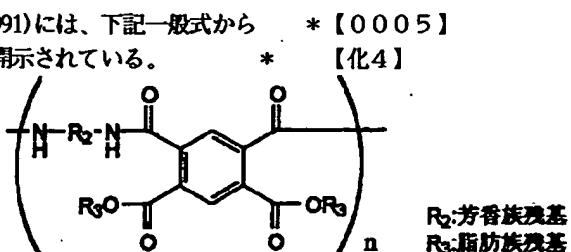
【0003】フレキシブルプリント基板の製造に用いられているポリアミド酸溶液は、溶媒中で芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸無水物を反応させることにより製造されるもので、例えば特公昭36-10999号公報、特開昭62-275165号公報、特開昭64-5057号公報、特公平2-38149号公報、特公平2-38150号公報、特開平1-299871号公報、特開昭58-122920号公報、特公平1-34454号公報、特開昭58-185624号公報、Journal of Polymer Science, Macromolecular Reviews Vol. 11 P. 199 (1976)、米国特許第4238528号明細書、特公平3-4588号公報、特公平7-30247号公報、特開平7-41556号公報、特開平7-62095号公報、特開平7-133349号公報、特開平7-149896号公報、特開平6-207014号公報、特公平7-17870号公報、特公平7-17871号公報、IBM Technical Disclosure Bulletin Vol. 20 No. 6 P. 2041 (1977) 等に記載されているような非プロトン性極性溶媒を用いるものや、特開平6-1915号公報に記載されているような水溶性エーテル系化合物、水溶性アルコール系化合物、水溶性ケトン系化合物及び水から選ばれる混合溶媒を用いるものなど、種々の溶液が提案されている。

【0004】また、ポリイミド前駆体溶液における溶質としてのポリイミド前駆体はポリアミド酸以外にも種々のポリマーが知られている。例えば、Macromolecules Vol. 22 P. 4477 (1989) や Polyimides and Other High Te

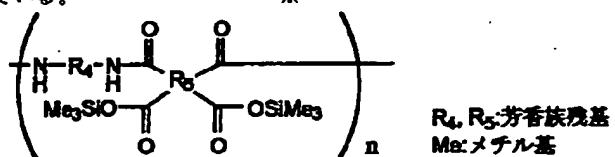
3

4

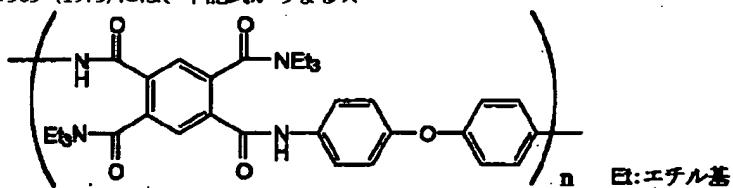
perature Polymers P. 45 (1991)には、下記一般式からなるポリアミド酸エスチルが開示されている。



【0006】また、Macromolecules Vol. 24 P. 3475 (1991)には、下記一般式からなるポリアミド酸トリメチルシリルエスチルが開示されている。※



【0008】さらに、Journal of Polymer Science Part B Vol. 8 P. 29 (1970)、Journal of Polymer Science Part B Vol. 8 P. 559 (1970)、日本化学会誌 Vol. 1972 P. 1992、Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition Vol. 13 P. 365 (1975)には、下記式からなる★



【0010】上述したこれらポリイミド前駆体はいずれも高重合度のポリマーの溶液である。これらポリマー溶液からポリイミド塗膜を得る際は、一般的にはこのポリマー溶液を銅、ガラス等の基材上にコーティングし、加熱することにより溶媒の除去及びイミド化を行いポリイミド塗膜を得る。しかしながら、この高重合度のポリマー溶液をコーティングする場合には、その重合度故に塗工可能な溶液の粘度とするために、溶質濃度を低くしなければならないという問題があった。また、生産性を高めるために、溶質濃度を高めると溶液の粘度が高くなり、塗工できなくなるという問題点もある。また、たとえ塗工できたとしてもその粘度の高さのため、二層フレキシブルプリント基板を製造する際には粗面化処理を施した銅箔の粗面化面に塗工しても、その奥部まで十分にポリイミド前駆体が侵入せず、剥離強度がフレキシブルプリント基板に一般に求められる1.0 kg/cmに満たないという問題点があった。

【0011】また、特開平5-259595公報等に示されるように粗面化処理を施したポリイミドフィルム上に金属層を蒸着して二層フレキシブルプリント基板を形成する方法では、金属層の厚みの制御が困難であって、電気回路としての信頼性に問題が出るおそれがある上、☆50

★ポリアミド酸ビス(ジエチルアミド)が記載されている。

20 【0009】  
【化6】

☆製造には多くの工程と大規模な設備を要する。これら問題を克服するために、特開平4-274382号公報に示されるようにポリイミド中に官能基を導入して接着性を改善するなどの試みがなされているが、これは接着性を増す反面、ポリイミド層の耐熱性ならびに力学特性を損なうという問題がある。さらには、ポリマー溶液を用いて二層フレキシブルプリント基板を製造する場合、ポリマー溶液は長期の保存に耐え難く、その重合度を維持しつつ長期間保存することは極めて困難であった。

【0012】  
【発明が解決しようとする課題】上記状況に鑑み、本発明の課題は、力学的特性及び耐熱性に優れたポリイミド層を有し、しかも、高い剥離強度を有する二層フレキシブルプリント基板、並びにかかる二層フレキシブルプリント基板を効率良く製造する方法を提供するにある。

【0013】  
【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、特定の構造を有するポリイミドの層が粗面化処理を施した銅箔の粗面化面の奥部まで十分に浸透した二層フレキシブルプリント基板が高い剥離強度を有することを見出し、また、そのような二層フレキシブルプリント基板は、特定の構造を有するジ

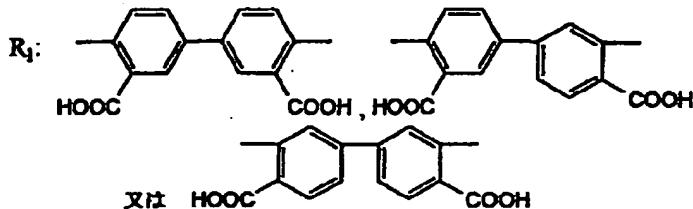
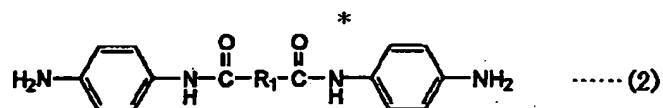
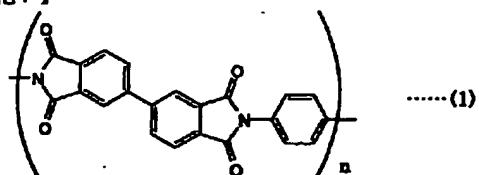
5

アミンと特定の構造を有するテトラカルボン酸からなる塩を溶質として含有する高濃度、低粘度のポリイミド前駆体溶液を銅箔上に塗布し、これをイミド転化させることによって得られることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明の要旨は、第1に、下記構造式(1)を有する芳香族ポリイミドの層と銅の層の二層からなり、この二層は直接接しており、かつ二層間の剥離強度が1kg/cm以上であることを特徴とする二層フレキシブルプリント基板である。

【0014】

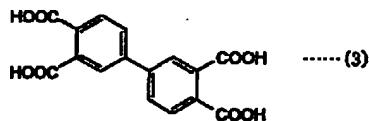
10

【化7】



【0017】

【化9】



【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明で用いる用語について説明する。

(1) ポリイミド

ポリマー鎖の繰り返し単位の80モル%以上がイミド構造を有する有機ポリマーをいう。そして、この有機ポリマーは耐熱性を示す。

(2) ポリイミド前駆体

加熱又は化学的作用により閉環してポリイミドとなる有機化合物をいう。ここで、閉環とはイミド環構造が形成されることをいう。

(3) ポリイミド溶液

ポリイミド前駆体が溶媒に溶解しているものである。ここで、溶媒とは25°Cで液状の化合物をいう。

(4) 粘度

(株)トキメック社製、DVL-BII型デジタル粘度計(B型粘度計)を用い、20°Cにおける回転粘度を測<sup>※50</sup>

6

\* 【0015】第2に、下記構造式(2)に示すジアミンと下記構造式(3)に示すテトラカルボン酸とからなる塩を溶質として含有し、溶質濃度が20重量%以上であり、かつ粘度が50ポイズ以下であるポリイミド前駆体溶液を、銅箔上に塗布し、次いで上記ポリイミド前駆体をイミド転化させることを特徴とする二層フレキシブルプリント基板の製造方法である。

【0016】

【化8】

※定したものである。

(5) 溶質濃度

30 溶液中に占めるポリイミド前駆体の重量割合を百分率で表した数値である。

(6) 剥離強度

JIS C 6481(180度ピール)に準じて測定したものである。

(7) 耐熱性

耐熱性を示すとは、高温での高度の寸法安定性を示し、具体的には250°Cまでの線熱膨張係数が50ppm以下であり、高温での化学的安定性、具体的には400°Cまでの加熱により一切の化学的変性を示さないことを言う。

40

【0019】次に、本発明の二層フレキシブルプリント基板について説明する。本発明における二層フレキシブルプリント基板は、構造式(1)を有する芳香族ポリイミドの層と銅の層の二層からなり、芳香族ポリイミドの層と銅の層とは直接接しており、二層間の剥離強度は1kg/cm以上である。銅の層の層厚は1ミクロン以上が好ましく、2から100ミクロンの範囲がより好ましい。層厚が1ミクロン未満ではプリント基板に配線を形成した場合の各種性能が低下することがある。ポリイミドの層の層厚は1ミクロン以上が好ましく、5ミクロン

以上がより好ましい。層厚が1ミクロン未満では基板としての強度が不十分なことがある。

【0020】次に、本発明の二層フレキシブルプリント基板の製造方法を説明する。本発明におけるポリイミド前駆体溶液は、構造式(2)からなるジアミンと構造式(3)からなるテトラカルボン酸とからなる塩が溶質として溶媒中に溶解しているものである。本発明におけるポリイミド前駆体溶液において、溶媒としては構造式(2)からなるジアミンと構造式(3)からなるテトラカルボン酸からなる塩を溶解する溶媒であればいかなる溶媒でもよい。

【0021】溶媒としては、例えば、非プロトン性極性溶媒である、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルfosfオラアミド等が挙げられ、エーテル系化合物である、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-(メトキシメトキシ)エトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、テトラヒドロフルフラルアルコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジアロビレンジリコール、ジアロビレンジリコールモノメチルエーテル、ジアロビレンジリコールモノエチルエーテル、トリアロビレンジリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレンジリコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、水溶性アルコール系化合物である、メタノール、エタノール、1-ブロパノール、2-ブロパノール、tert-ブチルアルコール、エチレングリコール、1,2-ブロパンジオール、1,3-ブロバンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、ジアセトニアルコール等を挙げることができ、これらの二種以上を混合したものを用いることができる。

【0022】これらの溶媒のうち、特に好ましい例としては、単独溶媒としてはN,Nジメチルアセトアミド、混合溶媒としてはN-メチルピロリドンとジエチレングリコールモノメチルエーテル、N-メチルピロリドンとメタノール、N-メチルピロリドンと2-メトキシエタノール等の組み合わせが挙げられる。

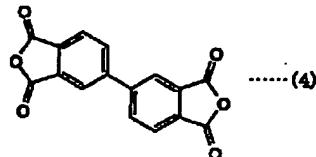
【0023】本発明におけるポリイミド前駆体溶液のポリイミド前駆体の濃度は、20重量%以上が好ましい。

25重量%以上がより好ましく、30重量%以上がさらに好ましい。また、ポリイミド前駆体溶液の粘度は、50ボイズ以下が好ましく、35ボイズ以下がより好ましく、20ボイズ以下がさらに好ましい。本発明におけるポリイミド前駆体溶液は、構造式(2)からなるジアミン溶液に、構造式(3)からなるテトラカルボン酸を添加することにより製造することができる。

【0024】ここでは、好ましい例として、非プロトン性極性化合物とエーテル系化合物の混合物中で、テトラカルボン酸無水物とジアミンとを反応させることにより、構造式(2)を有するジアミンの溶液を製造した後、構造式(3)を有するテトラカルボン酸を添加するポリイミド前駆体溶液の製造方法について説明する。まず、構造式(4)の芳香族テトラカルボン酸無水物と構造式(5)の芳香族ジアミンと、非プロトン性極性化合物とエーテル系化合物の混合物中で反応させ、構造式(2)を有するジアミンの溶液を製造する。

【0025】

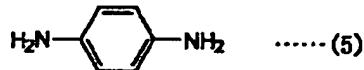
【化10】



20

【0026】

【化11】



30

【0027】この反応の温度は、-30~60°Cが好ましく、-20~40°Cがより好ましい。構造式(2)で示されるジアミンを得るためにテトラカルボン酸無水物とジアミンとの反応は、ジアミン1モルに対しテトラカルボン酸無水物0.4~0.9モルが好ましく、より好ましくはジアミン1モルに対しテトラカルボン酸無水物が0.45~0.8モルである。ジアミン1モルに対しテトラカルボン酸無水物が0.4~0.9モルの範囲外では構造式(2)で示されるジアミンが得にくくなる傾向にある。次いで、上記構造式(2)のジアミンの溶液に構造式(3)の芳香族テトラカルボン酸を添加する。構造式(3)の芳香族テトラカルボン酸の添加割合は構造式(2)のジアミン1モルに対して0.95~1.05モルが好ましく、より好まくは0.97~1.03モルである。構造式(3)の芳香族テトラカルボン酸の添加割合が0.95~1.05モルの範囲外では目的とする塩が得られにくくなる傾向にある。

【0028】構造式(2)からなるジアミン溶液を合成する際には、モノマー及び溶媒の混合順序は特に制限はないが、順序でもよい。溶媒として、混合溶媒を用

いる場合は、個々の溶媒に別々のモノマーを溶解又は懸濁させておき、それらを混合し、攪拌下、所定の温度と時間で反応させることによっても、構造式(2)からなるジアミン溶液が得られる。また、構造式(3)からなるテトラカルボン酸を添加する方法は、前記ジアミン溶液に攪拌下、固体のままか、もしくは溶液にして添加する。または、構造式(2)からなるジアミンを合成する際に、テトラカルボン酸二無水物と同時に加えてもよい。

【0029】以上のように得られたポリイミド前駆体溶液を、バーコーター等により銅箔の粗面に塗布し、乾燥して溶媒を除去した後、不活性ガス雰囲気下において焼成してイミド転化することによって二層フレキシブル基板を得る。上記の銅箔は特に制限はないが、高純度である点及びその製造過程においてポリイミドの層との接着に適した粗面が形成される点から、特に電解銅箔が好ましく用いられる。ポリイミド前駆体溶液の塗布厚は、溶液の濃度及び粘度によって好適値が異なる。また、塗布後の乾燥温度は溶媒や溶質濃度によって好適値が異なる。焼成温度は250°C以上が好ましく、300°C以上がより好ましい。250°C未満ではイミド転化が不十分になり、各種特性が低下することがある。塗布、乾燥、イミド転化の操作は2回以上くり返し行ってよく、その際、別組成のポリイミド前駆体溶液を用いてよい。

#### 【0030】

【実施例】次に、本発明を実施例によって具体的に説明する。

#### 実施例1

バラフェニレンジアミン10.61gとジメチルアセトアミド120gを三つ口フラスコにとり、これを氷水中で30分間攪拌した後、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物24.53gを加え、室温で1時間攪拌を行った。次いでビフェニルテトラカルボン酸4.86gを加え、室温で2時間攪拌を行い、次いで60°Cの温浴中

10

10

で3時間攪拌を行い、均一なポリイミド前駆体溶液を得た。得られたポリイミド前駆体溶液の濃度は25重量%、粘度は6.3ポイズであった。上記のポリイミド前駆体溶液を福田金属箔粉工業(株)製電解銅箔CF-T9の粗面側に塗布し、これを窒素ガス雰囲気下、80°Cで60分間熱処理し、次いで360°Cで120分間熱処理を行い、ポリイミド前駆体をイミド転化し、二層フレキシブルプリント基板を得た。得られた二層フレキシブルプリント基板の剥離強度は1.06kg/cmであった。

#### 【0031】実施例2

ジメチルアセトアミドの量を93.33gとした以外は実施例1と同様にしてポリイミド前駆体溶液を得た。得られたポリイミド前駆体溶液の濃度は30重量%、粘度は33.5ポイズであった。上記のポリイミド前駆体溶液を用い、以下実施例1と同様にして二層フレキシブルプリント基板を得た。得られた二層フレキシブルプリント基板の剥離強度は1.02kg/cmであった。

#### 【0032】比較例

バラフェニレンジアミン3.0gとジメチルアセトアミド50gを三つ口フラスコにとり、これを氷水中で30分間攪拌した後、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物8.0gを加え、室温で均一になるまで攪拌を行い、ポリイミド前駆体溶液を得た。得られたポリイミド前駆体溶液の濃度は18重量%、粘度は110ポイズであった。上記のポリイミド前駆体溶液を用い、以下実施例1と同様にして二層フレキシブルプリント基板を得た。得られた二層フレキシブルプリント基板の剥離強度は0.75kg/cmであった。

#### 【0033】

【発明の効果】本発明の二層フレキシブルプリント基板は、力学的特性及び耐熱性に優れたポリイミドの層を有し、しかも、高い剥離強度を有する。また、本発明の製造方法によると、かかる二層フレキシブルプリント基板を効率良く製造することができる。